

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000309699
PUBLICATION DATE : 07-11-00

APPLICATION DATE : 26-04-99
APPLICATION NUMBER : 11117785

APPLICANT : TEIJIN CHEM LTD;

INVENTOR : HIGAKI YUJI;

INT.CL. : C08L 69/00 C08K 3/02 C08K 3/04 C08K 5/521 C08K 7/06 C08K 9/10 C08L101/16

TITLE : FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant resin composition that has excellent impact strength, mechanical strength and rigidity without adverse effect on the low gas-evolving properties in forming work, flame retardancy and heat resistance.

SOLUTION: This flame-retardant resin composition comprises 100 pts.wt., in total, of a thermoplastic resin composition including 89.8-20 wt.% of an aromatic polycarbonate (A-component), 10-70 wt.% of at least one of thermoplastic resin (B-component) selected from among polystyrene, shock-resistant polystyrene, acrylonitrile-styrene copolymer, methyl methacrylate-butadiene-styrene copolymer, acrylonitrile-styrene-acrylic rubber copolymer, aromatic polyester resin and polyarylate resin, and 0.2-10 wt.% of red phosphorus (C-component); 5-55 pts.wt. of carbon fiber (D-component), 1-20 pts.wt. of a condensed phosphoric ester-based flame retardant (E-component) and 0.1-10 pts.wt. of at least one kind of resin selected from among aromatic epoxy resin and phenoxy resin (F-component).

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-309699

(P2000-309699A)

(43)公開日 平成12年11月7日(2000.11.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/02		C 0 8 K 3/02	
3/04		3/04	
5/521		5/521	
7/06		7/06	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平11-117785	(71)出願人	000215888 帝人化成株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号
(22)出願日	平成11年4月26日(1999.4.26)	(72)発明者	桧垣 裕二 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝 人化成株式会社内
		(74)代理人	100077263 弁理士 前田 純博
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 成形加工時の低ガス性、難燃性および耐熱性を有しつつ、耐衝撃性、機械的強度および剛性に優れた難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 芳香族ポリカーボネート樹脂 (A成分) 89.8~20重量%、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリルゴム共重合体、芳香族ポリエステル樹脂、およびポリアリレート樹脂から選択された少なくとも一種の熱可塑性樹脂 (B成分) 10~70重量%、および赤リン (C成分) 0.2~10重量%からなる熱可塑性樹脂組成物 100重量部、炭素繊維 (D成分) 5~55重量部、縮合リン酸エステル系難燃剤 (E成分) 1~20重量部、および芳香族エポキシ樹脂およびフェノキシ樹脂から選択される少なくとも一種の樹脂 (F成分) 0.1~10重量部からなる難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリカーボネート樹脂（A成分）89.8～20重量%、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリルゴム共重合体、芳香族ポリエステル樹脂、およびポリアリレート樹脂から選択された少なくとも一種の熱可塑性樹脂（B成分）10～70重量%、および赤リン（C成分）0.2～10重量%からなる熱可塑性樹脂組成物100重量部、炭素繊維（D成分）5～55重量部、縮合リン酸エステル系難燃剤（E成分）1～20重量部、および芳香族エポキシ樹脂およびフェノキシ樹脂から選択される少なくとも一種の樹脂（F成分）0.1～10重量部からなる難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 C成分が芳香族ポリカーボネート樹脂を主とする熱可塑性樹脂65～98重量%およびマイクロカプセル化された赤リン2～35重量%との合計100重量%からなるマスターペレット化された赤リン系難燃剤に由来する請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、耐衝撃性、機械的強度に優れ且つ難燃性に優れた難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリカーボネート樹脂は、機械的強度、寸法精度、難燃性等に優れ、電気・電子機器分野、自動車分野等において幅広く使用されている。近年は特にノート型パーソナルコンピュータの筐体、携帯コンピュータの筐体、および携帯端末機器の筐体等の分野により多く利用されている。これらの筐体は、軽薄短小化に伴い多くの性能が要求される。その中で主なものとして第1にはこれらの機器が取り扱い時の落下等の衝撃に対して極めて強靱であることが必要であり、筐体についても高い耐衝撃性が要求される。第2には機器の軽量化による低比重の要求であり、加えて荷重負荷時のたわみ量を低減するために高剛性、高強度なものが要求される。第3には電子機器には安全性の観点から難燃性が必要とされるが、機器の軽薄短小化の要求に伴い筐体自体も極めて薄肉になっているため、従来に比してより薄い厚みにおいてUL規格94におけるV-0ランクを達成するような、更に高い難燃性が要求されている。

【0003】製品落下時の良好な耐衝撃性、高剛性および高強度等の特性を有する樹脂組成物として、芳香族ポリカーボネート樹脂に炭素繊維を配合したものが知られ、広く利用されている。しかし、かかる炭素繊維を配合した樹脂組成物は燃焼しやすいという欠点があり、通常のガラス繊維等と比較して難燃剤を多量に配合する必要があるため、難燃剤に由来する樹脂組成物全体の欠点

が生じ易いとの問題がある。

【0004】芳香族ポリカーボネート樹脂からなる樹脂組成物を難燃化する方法としては従来からハロゲン系難燃剤や有機リン酸エステル系難燃剤を配合する方法が知られている。また、特開昭48-85642号公報には赤リンを配合する方法、および特開平6-116473号公報にはマイクロカプセル化された赤リンと有機モノリン酸エステル系難燃剤を配合する方法が開示されている。

【0005】しかし、ハロゲン系難燃剤や有機リン酸エステル系難燃剤を使用する系では、少量では未だ難燃効果が不十分であり、配合量を多くするとハロゲン系難燃剤では金型腐蝕等の問題、有機リン酸エステル系難燃剤では機械的特性、耐熱性の低下等の問題がある。

【0006】赤リンを使用する系では、少量では未だ難燃効果が不十分であり、配合量を多くすると機械的特性が低下する。また赤リンには樹脂を可塑化する作用がないため、薄肉筐体等を成形加工する場合には高い温度が必要であり、そのため成形加工中にホスフィンガスが発生する問題もある。

【0007】マイクロカプセル化された赤リンと有機モノリン酸エステル系難燃剤を使用する系では、少量で優れた難燃効果を有し、かつ流動性が高く成形加工性にも優れてはいるが、薄肉筐体等を成形するためにはやはりある程度高い加工温度が必要であり、そのため成形加工時のガス発生量が多くなり、金型のメンテナンス等に多くの労力が必要とされ、経済的に十分とはいえない。更にモノリン酸エステル系難燃剤を使用した場合には荷重たわみ温度等の耐熱性が悪化する。

【0008】かかる従来技術の欠点を改良する方法として、赤リンと縮合リン酸エステル系難燃剤とを併用することが考えられるが、かかる場合耐衝撃性等の低下が大きく、芳香族ポリカーボネート樹脂と炭素繊維からなる樹脂組成物の良好な特性が維持できないとの問題がある。

【0009】すなわち、芳香族ポリカーボネート樹脂に炭素繊維を配合した、軽量、良好な耐衝撃性、高剛性および高強度な樹脂組成物の特性を維持しつつ、高い難燃性を満足する樹脂組成物は得られていなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、成形加工時の低ガス性、難燃性および耐熱性を有しつつ、耐衝撃性、機械的強度および剛性に優れた難燃性樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、芳香族ポリカーボネート樹脂、特定の他の熱可塑性樹脂および炭素繊維からなる混合物に、難燃剤として赤リン系難燃剤および縮合リン酸エステルを配合した樹脂組成物に、更に芳香族系エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂を配合すると、その成形品の耐衝撃性、機械的強度に優れ且つ難燃性に優れた難燃

性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂（A成分）89.8～20重量%、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリルゴム共重合体、芳香族ポリエステル樹脂、およびポリアリレート樹脂から選択された少なくとも一種の熱可塑性樹脂（B成分）10～70重量%、および赤リン（C成分）0.2～10重量%からなる熱可塑性樹脂組成物100重量部、炭素繊維（D成分）5～55重量部、縮合リン酸エステル系難燃剤（E成分）1～20重量部、および芳香族エポキシ樹脂およびフェノキシ樹脂から選択される少なくとも一種の樹脂（F成分）0.1～10重量部からなる難燃性樹脂組成物に係るものである。

【0012】本発明でA成分として使用する芳香族ポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆体とを溶融法または溶液法で重合する方法、および環状カーボネートオリゴマーの開環重合等、公知の方法で反応させ製造されるものである。二価フェノールの代表的な例を挙げると、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン〔ビスフェノールA〕、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル）プロパン、2,2-（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン等があげられる。好ましい二価フェノールはビス（4-ヒドロキシフェニル）アルカン、特にビスフェノールAを主原料とするものである。

【0013】カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カルボニルエステルまたはハロホルメート等が挙げられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、二価フェノールのジハロホルメートおよびそれらの混合物である。ポリカーボネート樹脂を製造するに当たり、前記二価フェノールを単独で使用してもまたは2種以上を使用してもよい。また、適当な分子量調節剤、分岐剤、反応を促進するための触媒等も使用できる。ポリカーボネート樹脂の分子量は特定されないが、分子量が10,000未満であると耐衝撃性等の機械的特性が低下し、50,000を超えると成形加工性が低下するようになるので、粘度平均分子量で表して10,000～50,000のものが好ましく、15,000～30,000のものが特に好ましい。また、芳香族ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合しても差し支えない。本発

明という粘度平均分子量は塩化メチレン100mlに芳香族ポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度（ η_{SP} ）を次式に挿入して求める。

$$\eta_{SP}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad (\text{但し}$$

$[\eta]$ は極限粘度)

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

【0014】次にポリカーボネート樹脂を製造する基本的な手段を簡単に説明する。カーボネート前駆物質としてホスゲンを用いる溶液法では、通常酸結合剤および有機溶媒の存在下で反応させる。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができ、分子量調節剤としては例えばフェノールやp-tert-ブチルフェノールのようなアルキル置換フェノールおよび4-（2-フェニルイソプロピル）フェノールのようなアルアルキル置換フェノール等の末端停止剤を用いることが望ましい。反応温度は通常0～40℃、反応時間は数分～5時間、反応中のpHは10以上に保つのが好ましい。尚、結果として得られた分子鎖末端の全てが末端停止剤に由来の構造を有する必要はない。

【0015】カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応（溶融法）では、不活性ガス雰囲気下に所定割合の二価フェノール成分および必要に応じて分岐剤等を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点等により異なるが、通常120～300℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。また反応を促進するために、アルカリ金属化合物や含窒素塩基性化合物等の現在公知のエステル交換反応に使用される触媒を使用することもできる。前記エステル交換反応に使用される炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス（ジフェニル）カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。また末端停止剤としてジフェニルカーボネートやメチル（2-フェニルオキシカルボニルオキシ）ベンゼンカルボキシレート等を、反応の初期段階でまたは反応の途中段階で添加すること、および反応終了直前に従来公知の各種触媒失活剤を添加することも好ましく行われる。

【0016】本発明のB成分は、ポリスチレン、耐衝撃

性ポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS樹脂）、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体（MBS樹脂）、アクリロニトリル・スチレン・アクリルゴム共重合体（ASA樹脂）、芳香族ポリエステル樹脂、およびポリアリレート樹脂から選択された少なくとも一種の熱可塑性樹脂である。

【0017】これらの中でも、難燃性、成形加工性の観点から特にアクリロニトリル・スチレン共重合体が好ましい。

【0018】前記にあげたポリスチレン、HIPS、AS樹脂、MBS樹脂、およびASA樹脂に使用されるスチレン系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルキシレン、エチルスチレン、ジメチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、ビニルナフタレン、メトキシスチレン等のスチレン誘導体を挙げることができ、特にスチレンが好ましい。尚、これらは単独または2種以上のいずれも用いることができる。

【0019】本発明のAS樹脂およびASA樹脂に使用されるシアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができる。またMBS樹脂、ASA樹脂に使用されるアクリレート単量体およびメタクリレート単量体としては、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸のアリールエステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート等のアクリル酸のアルキルエステル、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸アリールエステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有メタクリル酸エステル、マレイミド、 N -メチルマレイミド、 N -フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、イタコン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸およびその無水物があげられる。

【0020】前記MBS樹脂に使用されるゴム成分としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン等の共役ジエンゴムの他、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルおよびブタジエンの共重合体、ブタジエン・イソプレン共重合体等のジエン系共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体およびブロック

共重合体、エチレン・ブテンのランダム共重合体およびブロック共重合体等のエチレンと α -オレフィンとの共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・ブチルアクリレート共重合体等のエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体等のエチレンと脂肪族ビニルとの共重合体、エチレン・プロピレン・ヘキサジエン共重合体等のエチレンとプロピレンと非共役ジエンターポリマー、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、およびポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴム（以下IPN型ゴム）等を挙げることができる。

【0021】本発明で使用するAS樹脂とは、シアン化ビニル化合物とスチレン系単量体を共重合した熱可塑性共重合体である。かかるシアン化ビニル化合物としては、前記記載のものを挙げることができ、特にアクリロニトリルが好ましく使用できる。また芳香族ビニル化合物としては、同様に前記記載のものが使用できるが、スチレンおよび α -メチルスチレンが好ましく使用できる。AS樹脂中における各成分の割合としては、全体を100重量%とした場合、シアン化ビニル化合物が5～50重量%、好ましくは15～35重量%、芳香族ビニル化合物が95～50重量%、好ましくは85～65重量%である。更にこれらのビニル化合物に、前記記載の共重合可能な他のビニル系化合物を混合使用することもでき、これらの含有割合は、AS樹脂成分中15重量%以下であるものが好ましい。また反応で使用する開始剤、連鎖移動剤等は必要に応じて、従来公知の各種のものが使用可能である。

【0022】かかるAS樹脂は塊状重合、懸濁重合、乳化重合のいずれの方法で製造されたものでもよいが、好ましくは塊状重合によるものである。また共重合の方法も一段での共重合、または多段での共重合のいずれであってもよい。またかかるAS樹脂の還元粘度としては、0.2～1.0dl/gであり、好ましくは0.3～0.5dl/gである。還元粘度は、AS樹脂0.25gを精秤し、ジメチルホルムアミド50mlに2時間かけて溶解させた溶液を、ウペローデ粘度計を用いて30℃の環境で測定したものである。なお、粘度計は溶媒の流下時間が20～100秒のものをを用いる。還元粘度は溶媒の流下秒数（ t_0 ）と溶液の流下秒数（ t ）から次式によって求める。

$$\text{還元粘度} (\eta_{sp}/C) = \{ (t/t_0) - 1 \} / 0.5$$

還元粘度が0.2～1.0dl/gである場合には、衝撃強度と流動性を共に良好な保つことが可能となり、本発明の目的に適切である。

【0023】本発明で使用するASA樹脂とは、アクリルゴム成分にシアン化ビニル化合物と芳香族ビニル化合物をグラフト重合した熱可塑性グラフト共重合体、また

は該熱可塑性グラフト共重合体と、シアン化ビニル化合物と芳香族ビニル化合物の共重合体との混合物をいう。本発明でいうアクリルゴムとは、炭素数が2～10のアルキルアクリレート単位を含有するものであり、更に必要に応じてその他の共重合可能な成分として、スチレン、メチルメタクリレート、ブタジエンを含有してもよい。炭素数が2～10のアルキルアクリレートとして好ましくは2-エチルヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレートが挙げられ、かかるアルキルアクリレートはアクリレートゴム100重量%中50重量%以上含まれるものが好ましい。更にかかるアクリレートゴムは少なくとも部分的に架橋されており、かかる架橋剤としては、エチレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、アリルメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート等を挙げることができ、かかる架橋剤はアクリレートゴムに対して0.01～3重量%使用されることが好ましい。またシアン化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物の割合はかかる合計量100重量%に対して、シアン化ビニル化合物が5～50重量%、芳香族ビニル化合物が95～50重量%であり、特にシアン化ビニル化合物が15～35重量%、芳香族ビニル化合物が85～65重量%のものが好ましい。

【0024】本発明でいう芳香族ポリエステル樹脂とは、芳香族ジカルボン酸とジオール、またはそのエステル誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である。

【0025】ここでいう芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、2,5-アントラセンジカルボン酸、2,6-アントラセンジカルボン酸、4,4'-p-ターフェニレンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸が好適に用いられ、特にテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましく使用できる。

【0026】芳香族ジカルボン酸は二種以上を混合して使用してもよい。なお少量であれば、該ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等を一種以上混合使用することも可能である。

【0027】また本発明の芳香族ポリエステルの成分であるジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコ

ール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオール等、およびそれらの混合物等が挙げられる。

【0028】具体的な芳香族ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、ポリエチレン-1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート、等の他、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート、等のような共重合ポリエステルが挙げられる。これらのうち、機械的性質等のバランスがとれたポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートが好ましく使用できる。

【0029】かかる芳香族ポリエステルの製造方法については、常法に従い、チタン、ゲルマニウム、アンチモン等を含有する重縮合触媒の存在下に、加熱しながらジカルボン酸成分と前記ジオール成分とを重合させ、副生する水または低級アルコールを系外に排出することにより行われる。

【0030】また芳香族ポリエステルの分子量については、o-クロロフェノールを溶媒としてで25℃で測定した固有粘度が0.4～1.2、好ましくは0.65～1.15である。

【0031】本発明で使用するポリアリレート樹脂とは、全芳香族ポリエステル樹脂全体を指すものである。ポリアリレート樹脂の呼称は、非晶性の全芳香族ポリエステル樹脂のみを指す場合もあるが、本発明においては、いわゆる液晶ポリマーと称されるタイプの結晶性ポリエステル樹脂を含むものである。

【0032】本発明で使用する非晶性の全芳香族ポリエステル樹脂とは、二価フェノール、または二価フェノールとヒドロキノンおよび/またはレゾルシノールをジオール成分とし、テレフタル酸および/またはイソフタル酸をジカルボン酸成分とする全芳香族ポリエステル樹脂をいう。かかる二価フェノール成分としては、本発明のポリカーボネート樹脂において記載したようなビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系が好ましく使用できるが、特にビスフェノールAが好ましい。またヒドロキノンおよび/またはレゾルシノールの使用は、本発明の樹脂組成物の耐薬品性を向上させる点から好ましく使用できるものである。かかる場合、特にヒドロキノンの使用が好ましい。

【0033】本発明における非晶性の全芳香族ポリエステル樹脂の成形加工製および耐薬品性を高めるのに好ま

しい態様の1つとしては、ハイドロキノンとビスフェノールAとをジオール成分とし、イソフタル酸を酸成分として、ハイドロキノンとビスフェノールAとの割合は50/50~70/30モル%とするものが挙げられる。また本発明の樹脂組成物の耐熱温度を高めるのに有用な態様としては、ビスフェノールAをジオール成分とし、テレフタル酸を酸成分として使用する場合が挙げられる。

【0034】かかる非晶性の全芳香族ポリエステル製造方法としては特に制限はないが、例えば、酸成分としてテレフタル酸クロライドまたはイソフタル酸クロライドを用い、ジオール成分とアルカリ成分等の触媒を用いて反応させる界面重合法、または溶液重合法により製造する方法が挙げられる。又、酸成分としてテレフタル酸アリールエステルまたはイソフタル酸ジアリールエステルを用い、チタンテトラブトキシド等のチタン化合物の他、ポリエステル重合体の熔融重縮合触媒として既に知られているゲルマニウム化合物、アンチモン化合物および錫化合物等の触媒を用いてジオール成分と反応させる溶液重合法、および酸成分としてテレフタル酸またはイソフタル酸を用い、ジオール成分としてp-ジアセトキシベンゼンや2, 2'-ビス(4-アセトキシフェニル)プロパンを用い、上記の熔融重縮合触媒を用いて反応させる溶液重合法等を適宜使用することが可能である。

【0035】本発明の非晶性の全芳香族ポリエステル樹脂はフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(重量比60/40)中、35℃にて測定した固有粘度が、耐熱性、成形加工性の観点から0.3~1.2となることが好ましく、特に、0.4~0.9が好ましい。

【0036】本発明に使用する結晶性全芳香族ポリエステル樹脂とは、1種以上のアルキレン基を含有しない二価フェノールと、1種以上の芳香族ジカルボン酸および/または1種以上の芳香族ジヒドロキシカルボン酸から得られるものである。より具体的には、かかるアルキレン基を含有しない二価フェノールをアセテート等の誘導体とし、かかる二価フェノールの活性を高めたものを使用する方法や、またはかかる芳香族ジカルボン酸を酸クロリドおよびフェニルエステル等の誘導体としカルボン酸の活性を高めたものを使用する方法から得られるものである。さらに芳香族ジカルボン酸を直接使用し、p-トルエンスルホンクロリド等の縮合剤によりカルボン酸の活性を高める方法により得られたものが使用できる。

【0037】かかるアルキレン基を含有しない二価フェノールのうち好ましいものとしては、1, 4-ジヒドロキシベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、およびその芳香族環に1個以上の低級アルキル基、ハロゲン基、フェニル基等の非反応性官能基を含むもの等が挙げられる。

【0038】本発明の結晶性全芳香族ポリエステル樹脂に使用する芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、およびその芳香族環に1個以上の低級アルキル基、ハロゲン基、フェニル基等の非反応性官能基を含むもの等が挙げられる。

【0039】更に芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、1-カルボキシ-4-ヒドロキシベンゼン、1-カルボキシ-3-ヒドロキシベンゼン、2-カルボキシ-6-ヒドロキシナフタレン、およびその芳香族環に1個以上の低級アルキル基、ハロゲン基、フェニル基等の非反応性官能基を含むもの等が挙げられる。

【0040】本発明の結晶性全芳香族ポリエステル樹脂の好ましい態様の1つとしては、1-カルボキシ-4-ヒドロキシベンゼンと2-カルボキシ-6-ヒドロキシナフタレンとを、70/30~85/15当量%とするものが挙げられる。また他に1-カルボキシ-4-ヒドロキシベンゼンと4, 4'-ジヒドロキシジフェニルとテレフタル酸とを、40/30/30~60/20/20モル%とするものが挙げられる。

【0041】本発明のC成分として使用する赤リンは、一般の赤リンの他に、赤リンを水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化チタン等の無機材料で被覆されているもの、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化チタンの皮膜の上にフェノール・ホルマリン系、尿素・ホルマリン系、メラミン・ホルマリン系等の熱硬化性樹脂原料を用いた皮膜で二重に被覆処理した赤リンである。赤リンの平均粒子径としては、1~100μm、好ましくは2~40μmが使用される。粒径が小さいほど得られる成形物の耐衝撃性、外観等が向上するとの利点はあるが、一方であまりに小さいとマスターペレット化した赤リン系難燃剤作成時の取り扱いが困難となるため好ましくない。かかるマイクロカプセル化した赤リンの市販品としては、ノーバエクセル140(磷化学工業(株)製:商品名)、ヒシガードTP10(日本化学工業(株):商品名)等が挙げられる。

【0042】本発明のC成分においては、芳香族ポリカーボネート樹脂を主とする熱可塑性樹脂およびマイクロカプセル化された赤リンからなるマスターペレット化された赤リン系難燃剤が好ましく使用できる。かかる赤リン系難燃剤を使用した場合には、耐衝撃性および難燃性においてより良好な特性が得られる。

【0043】かかるマスターペレット化された赤リン系難燃剤においては、芳香族ポリカーボネート樹脂を主とする熱可塑性樹脂100重量%中、少なくとも85重量%の芳香族ポリカーボネート樹脂および芳香族ポリカーボネート樹脂以外の他の熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂からなるものをいう。より好ましくは少なくとも90重量%の芳香族ポリカーボネート樹脂および芳香族ポリカーボネート樹脂以外の他の熱可塑性樹脂からなるも

のをいい、特に好ましくは芳香族ポリカーボネート樹脂のみからなる熱可塑性樹脂である。かかる芳香族ポリカーボネート樹脂としては、本発明のA成分として記載されたものを使用することができる。また芳香族ポリカーボネート樹脂以外の他の熱可塑性樹脂としては、芳香族ポリエステル樹脂、脂肪族ポリエステル樹脂、ビニル系熱可塑性樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリオレフィン系樹脂、および熱可塑性ポリウレタンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー等の熱可塑性エラストマー等が挙げられる。好ましくは本発明のB成分の熱可塑性樹脂である。かかる熱可塑性樹脂は必要に応じて配合でき、目的に応じて単独の使用の他、2種以上を混合して使用することも可能である。かかる熱可塑性樹脂の中でも特にポリアルキレンテレフタレート等の芳香族ポリエステル樹脂、AS樹脂、ASA樹脂が、難燃性、加工特性、機械的特性等の点で好ましく使用できる。

【0044】本発明に使用する実質的に芳香族ポリカーボネート樹脂からなる熱可塑性樹脂および赤リンからなるマスターペレットの製造方法については、上記記載の芳香族ポリカーボネート樹脂を主とする熱可塑性樹脂またはそれらの混合物およびマイクロカプセル化した赤リンを、予めブレンドもしくは計量器にて独立供給した単軸押出機、二軸押出機にてペレット化する方法が好ましい。特に制限はないが、二軸押出機を使用しマイクロカプセル化した赤リンをサイドフィードし、製造時の押出機のシリンダー温度は250～280℃、窒素雰囲気下にて製造することがより好ましい。赤リンの含有量については、2～35重量％、好ましくは5～20重量％である。2重量％未満では、難燃性樹脂組成物に配合する際に難燃効果を付与するに際し効率が悪く、35重量％を超えるとマスターペレット中での分散が不十分となるため難燃性が劣り、また赤リンが高濃度になるため安全の面で好ましくない。また、赤リンマスターペレットの比表面積は $8\text{ cm}^2/\text{g} \sim 80\text{ cm}^2/\text{g}$ が好ましい。かかる範囲においてはハンドリングが良好であると共に、取り扱いにおける発火性等の危険も低くなる。

【0045】尚本発明においてマスターペレット化された赤リン系難燃剤の比表面積とは、均一に混合されたかかるマスターペレットの中から任意に100個をサンプリングし、各ペレットについて表面積の算出および重量を測定し、その平均値として算出されるものである。

【0046】ここで表面積の算出は、かかるペレット形状を類似する代表的な立体にあてはめ、かかる立体の表面積を算出するために必要なパラメータをかかるとより測定することにより、表面積を求める公式を用いて算出するものである。かかる代表的な立体とは、正方体、長方体、正六角柱、円柱、中空円柱、截頭円柱、截頭角錐、円錐、截頭円錐、角錐、方光体、円環、球、欠球、球状の楔型（標準機械設計図表便覧、改新增補2版

参照）が挙げられる。必要なパラメータとは、例えば円柱の場合には、ペレットの径および長さに相当し、かかる量をノギスまたはマイクロメータを使用して測定する。

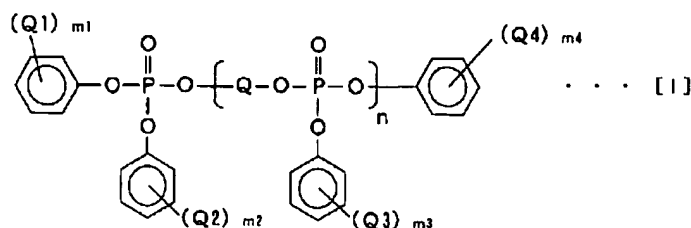
【0047】マスターペレット化された赤リン系難燃剤のペレットを製造するに際し、トリフェニルホスファイトのようなリン酸エステルあるいは、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトのような亜リン酸エステルを、マスターペレット化された赤リン系難燃剤100重量％に対して、0.001～1重量％配合することは、熱安定性向上の点で好ましく使用できる。

【0048】尚、本発明の難燃性樹脂成形物を構成するA成分の芳香族ポリカーボネート樹脂の一部又は全部が、本発明において使用されるマスターペレット化された赤リン系難燃剤に由来するものとなる。一部に由来するものとなる場合には、当然のことながら全体として前述したA成分としての条件を満足するものであればよい。したがってマスターペレット化された赤リン系難燃剤に由来の芳香族ポリカーボネート樹脂と、残りの部分の芳香族ポリカーボネート樹脂とは異なってもよい。C成分の赤リンの配合量は、A成分、B成分およびC成分の合計100重量％あたり、0.2～10重量％、好ましくは0.5～5重量％である。0.2重量％未満では、難燃性が不十分になり、10重量％を超えると機械的特性が不十分となる。

【0049】本発明で使用するD成分として使用する炭素繊維は、市販のポリアクリロニトリル系、ピッチ系などで、チョップドストランド、ロービングストランド、ミルドファイバーなどの形状のものであり、ピッチ系、PAN系のいずれであつてもよい。これら原料組成物を紡糸または成形し次いで炭化することにより得られたものの他、気相成長法の如く基本的に紡糸工程を経ないで得られる炭素繊維を使用することも可能である。かかる気相成長法の炭素繊維を使用した場合には、繊維径が小さくかつアスペクト比も高いため、高剛性と同時に、良好な外観を有する成形品を得ることが可能となる。更に本発明の炭素繊維は賦活処理を行うことにより比表面積を大きくしたものをを使用することもできる。

【0050】繊維径については、直径が0.5～20μmのものが好ましく、0.5～10μmのものが特に好ましい。0.5μm未満のものは剛性、外観等の特性以上に取り扱いが困難となり、20μmを越えると外観が不良となり好ましくない。これらの炭素繊維は、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等で表面処理したものが好ましい。またオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂等で集束処理

したものが好ましい。炭素繊維の配合量は、A成分、B成分およびC成分の合計100重量部に対して、5～55重量部、好ましくは10～45重量部である。55重量部未満では、成形成品の剛性が不十分になり、55重量部を超えると成形が困難になる。



【0053】(式中、Qはハイドロキノン、レゾルシノール、ピフェニルに対応する二価の残基を表わす。Q1、Q2、Q3、Q4は、独立に炭素数が1から6のアルキル基を表わす。Q3が複数あるときは、それらは互いに異なっているいても同じでもよい。nは1以上の整数を表わし、m1、m2、m3、m4は、独立に1から3の整数を表わす。)で、表わされる。一般式(I)におけるQ1、Q2、Q3、Q4のうち少なくとも一つがメチル基であることが好ましく、すべてメチル基である場合がさらに好ましい。一般式(I)におけるnは、1以上の整数であってその数により耐熱性、加工性が異なってくる。好ましいnの範囲は1～10である。またE成分はn量体の混合物であってもかまわない。

【0054】本発明のE成分のリン酸エステル化合物は、特例の特定の二価フェノールを結合基とし、アルキル置換単官能フェノールを構造の末端に有す。特定の二価フェノールとはハイドロキノン、レゾルシノール、ピフェニルを示す。アルキル置換単官能フェノールとは、モノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール、トリアルキルフェノールを単独あるいは組み合わせて使用できる。この中でクレゾール、ジメチルフェノール(混合キシレノール)、トリメチルフェノールが好ましい。

【0055】リン酸エステル化合物の配合量については、A成分、B成分およびC成分の合計100重量部に対し、1～20重量部、好ましくは3～15重量部である。1重量部未満では、難燃性が不十分であり、20重量部を超えると機械的特性が不十分で好ましくない。

【0056】本発明のF成分として使用される芳香族系エポキシ樹脂およびフェノキシ樹脂とは、芳香族ポリオールとエピハロゲノヒドリンより合成されるエポキシ樹脂およびフェノキシ樹脂である。これらの中でも特にビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの縮合反応により形成されるエポキシ樹脂およびフェノキシ樹脂が好ましく、またかかる平均分子量としては10,000～50,000が好ましく、より好ましくは10,000～40,000のものを使用することができる。芳香族系エポキシ樹脂の具体例としては、東都化成(株)製エポトートYDシリーズ等があり、フェノキシ樹脂の具

【0051】本発明においてE成分として使用するリン酸エステル化合物は、一般式(I)

【0052】

【化1】

体例としては、東都化成(株)フェノトート等があり、これらは市場で容易に入手できる。

【0057】かかるF成分の配合量は、A成分、B成分およびC成分の合計100重量部に対し、0.1～10重量部、好ましくは0.3～3重量部である。0.1重量部未満では、耐衝撃性、機械的強度の向上が十分でなく、10重量部を超えると組成物の難燃性が悪化すると共に、機械的強度も低下する。

【0058】本発明の組成物には、トリメチルホスファイトのようなリン酸エステルあるいはトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス

(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトのような亜リン酸エステルを本発明のA成分、B成分およびC成分からなる樹脂組成物100重量部に対して、0.001～1重量部を配合することにより、熱安定性を向上させることも可能である。

【0059】更に、本発明の目的を損なわない範囲で、A成分、B成分、F成分以外の他の熱可塑性樹脂、各種添加剤、無機充填剤を添加してもよい。他の熱可塑性樹脂としては、水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体(水添SBS)、水添スチレン・イソブレン・スチレン共重合体(SEPS)、AES樹脂、スチレン・IPN型複合ゴム共重合体、SMA樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアルキルメタクリレート樹脂、ポリアルキルアクリレート樹脂、アルキルメタクリレート・IPN型複合ゴム共重合体、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、および熱可塑性ポリエステルエラストマー等を挙げることができる。またはこれらの混合物が挙げられる。尚、ここでIPN型複合ゴムとは、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムを指す。

【0060】各種添加剤としては、難燃助剤(アンチモン酸ナトリウム、三酸化アンチモン等)、酸化防止剤

(例えば、ヒンダードフェノール系化合物等)、帯電防止剤、離型剤、滑剤、着色剤等が挙げられる。また無機充填剤としては、ガラス繊維、ガラスビーズ、ニッケルコート炭素繊維、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、ワラストナイト、シリカ、酸化チタン等が挙げられる。

【0061】本発明の難燃性樹脂組成物を製造するには、タンブラー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、パンバリーミキサー、混練ロールおよび押出機等の混練機を使用することができ、中でも押出機により製造することが好ましく行われる。特に2軸押出機により製造することが、赤リンの良好な分散による難燃性、外観の向上の点で好ましい。更に炭素繊維の供給については、供給口が2箇所以上ある押出機を使用し、芳香族ポリカーボネート樹脂を可塑化、熔融した後にサイドフィーダー供給することが炭素繊維の破断を抑制できる点で好ましく行われると同時に、本発明の難燃性樹脂組成物においては、芳香族系エポキシ樹脂等の効果により炭素繊維供給後の混練が十分でない場合にも良好な耐衝撃性、強度等が得られる。更に赤リンまたはマスターペレット化された赤リン系難燃剤の供給についても同様に、芳香族ポリカーボネート樹脂を可塑化、熔融した後にサイドフィーダー使用する製造方法が、ホスフィンの発生を抑制できる点で好ましい。

【0062】かくして得られた難燃性樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形等の方法で容易に成形可能であり、またブロー成形、真空成形等にも適用でき、難燃性耐衝撃性、機械的強度に優れるため、電気電子・OA部品等幅広い用途に使用可能であり、特にパソコンや携帯ディスプレイ、および壁掛けディスプレイ等のハウジングに代表される電子・電気機器の筐体に好適である。

【0063】

【発明の実施の形態】以下に実施例を示し本発明を具体的に説明する。本発明はこれに限定されるものではない。

【0064】〔参考例1〕マスターペレット化された赤リン系難燃剤の作成

芳香族ポリカーボネート樹脂(帝人化成(株)製、L-1225WP、粘度平均分子量22,500)83.4

8重量部およびトリメチルホスフェート0.02重量部を、V型ブレンダーを用いて均一に混合した。その後径30mmφのベント式二軸押出機〔(株)日本製鋼所製TEX30XSST〕を用いて、かかる混合物を最後部の第1投入口より、マイクロカプセル化した赤リン〔燐化学工業(株)製ノーバエクセル140、赤リン含有量92重量%、平均粒径35μm〕をシリンダ途中のサイドフィード部の第2投入口より、計量器〔(株)クボタ製CWF〕を用い、第1投入口の混合物83.5重量部に対し、第2投入口のマイクロカプセル化した赤リンが16.5重量部となるよう投入した。各投入部は窒素ガスポンペにより窒素ガス雰囲気として、シリンダ温度280℃とし、またダイスは直径4mmφの円形孔を3穴有するものを使用し、ストランド押出、冷却バスによる冷却の後、ペレタイザーによりペレット化した。かかるペレットをV型ブレンダーで均一に混合した後、100個を抜き取り、かかるペレットを円柱と見立てて、径および長さをデジタルノギスにて測定し表面積を算出、および電子天秤により重量を測定して比表面積の値を算出した。これにより、赤リン含有量15重量%、比表面積15.5cm²/gであるマスターペレット化された赤リン系難燃剤(マスター1)を得た。

【0065】〔実施例1~8、比較例1~7〕表1、表2記載の各成分を表記載の配合割合で、V型ブレンダーを使用して混合後、径30mmφのベント式二軸押出機〔(株)日本製鋼所TEX30XSST〕を使用し、シリンダ温度260℃でペレット化した。このペレットを100℃で5時間乾燥後、射出成形機(住友重機械工業(株)製SG-150U)によりシリンダ温度260℃、金型温度70℃で評価用試験片を作成し、評価結果を表1、表2に示した。なお、各物性の測定方法は下記の通りである。

【0066】(a)ノッチ付き衝撃値:ASTM D-256(厚み3.2mm)により測定した。尚、本発明のF成分の効果を表わすため以下の(1)式に示すノッチ付き衝撃値向上効果を算出した。

【0067】

【数1】

$$\text{ノッチ付き衝撃値向上効果(\%)} = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{F成分含有時の} \\ \text{ノッチ付き} \\ \text{衝撃強さ} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{F成分不含時の} \\ \text{ノッチ付き} \\ \text{衝撃強さ} \end{array} \right]}{\text{F成分不含時のノッチ付き衝撃強さ}} \times 100 \quad \cdots(1)$$

【0068】(b)逆ノッチ衝撃値:ASTM D-256(厚み3.2mm)により測定した。尚、本発明のF成分の効果を表わすため以下の(2)式に示す逆ノッ

チ付き衝撃値向上効果を算出した。

【0069】

【数2】

$$\text{逆ノッチ付き衝撃値向上効果 (\%)} = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{F成分含有時の} \\ \text{逆ノッチ付き} \\ \text{衝撃強さ} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{F成分不含時の} \\ \text{逆ノッチ付き} \\ \text{衝撃強さ} \end{array} \right]}{\text{F成分不含時の逆ノッチ付き衝撃強さ}} \times 100 \quad \cdots(2)$$

【0070】(c) 引張り強さ：ASTM D-638 により測定した。

(d) 曲げ弾性率：ASTM D-790により測定した。

(e) 難燃性：UL規格94Vに従い厚み0.8mmおよび1.2mmにおいて燃焼試験を実施した。

(f) 荷重たわみ温度：JIS K7210に準拠（荷重18.5kgf/cm²）した。

【0071】なお、表1、表2に記載の各成分を示す記号は下記の通りである。

(A成分)

PC：芳香族ポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製 L-1225、粘度平均分子量22,500）

【0072】(B成分)

AS：AS樹脂（三井化学（株）製 ライタック-A 980PC）

PBT：ポリブチレンテレフタレート樹脂（帝人（株）製 TRB-J、固有粘度0.88（o-クロロフェノール溶液、25℃））

【0073】(C成分)

マスター1：上記参考例1で作成したマスターペレット 化された赤リン系難燃剤

赤リン：マイクロカプセル化赤リン（燐化学工業（株）製 ノーバエクセル140）

【0074】(D成分)

CF：炭素繊維（東邦レーヨン（株）製 ベスファイト HTA-C6-U、直径7.5μm、長さ6mm、エポ

キシ化合物およびウレタン化合物の混合物により集束）（D成分以外の繊維状充填剤）

CS：ガラス繊維（日東紡績（株）製 3PE937S 直径13μm、長さ3mm、エポキシ化合物により集束）

【0075】(E成分)

難燃剤：縮合リン酸エステル系難燃剤（レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）、旭電化工業（株）製 アデカスタブFP-500）（E成分以外の難燃剤）

FR-1：モノリン酸エステル系難燃剤

（トリフェニルホスフェート、大八化学工業（株）製 TPP）FR-2：ハロゲン系難燃剤

（テトラプロモビスフェノールAのカーボネートオリゴマー、帝人化成（株）製 ファイヤガードFG-7000）

【0076】(F成分)

エポキシ樹脂：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成（株）製 エポトート YD7020）

フェノキシ樹脂：ビスフェノールA型フェノキシ樹脂（東都化成（株）製 フェノトート YP50）

【0077】(その他の成分)

ゴム：複合ゴム系グラフト共重合体（三菱レーヨン（株）製 メタブレンS-2001）

【0078】

【表1】

			単位	実 施 例							
				1	2	3	4	5	6	7	8
仕 込 み 組 成	A成分	PC	重量%	45.0	45.0	45.0	21.7	21.7	66.25	45.00	45.0
	B成分	AS	"	30.0	30.0	30.0	45.0	45.0	30.0	25.0	30.0
	B成分	PBT	"	—	—	—	—	—	—	5.0	—
	C成分	マスター1	"	25.0	25.0	25.0	33.3	33.3	—	25.0	25.0
	C成分	赤リン	"	—	—	—	—	—	3.75	—	—
	A成分～C成分の合計		重量部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	D成分	CF	重量部	12.5	12.5	28.0	48.0	6.25	12.5	12.5	12.5
	D成分以外	CS	"	—	—	—	—	25.0	—	—	—
	E成分	難燃剤	"	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	E成分以外	FR-1	"	—	—	—	—	—	—	—	—
	E成分以外	FR-2	"	—	—	—	—	—	—	—	—
	F成分	エポキシ樹脂	"	3.0	—	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	F成分	フェノキシ樹脂	"	—	3.0	—	—	—	—	—	—
	その他	ゴム	"	—	—	—	—	—	—	—	3.0
実 組 成	A成分	PC	重量%	66.25	66.25	66.25	50.0	50.0	66.25	66.25	66.25
	B成分	AS	"	30.0	30.0	30.0	45.0	45.0	30.0	25.0	30.0
	B成分	PBT	"	—	—	—	—	—	—	5.0	—
	C成分	赤リン	"	3.75	3.75	3.75	5.0	5.0	3.75	3.75	3.75
	A成分～C成分の合計		重量部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	D成分	CF	重量部	12.5	12.5	28.0	48.0	6.25	12.5	12.5	12.5
	D成分以外	CS	"	—	—	—	—	25.0	—	—	—
	E成分	難燃剤	"	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	E成分以外	FR-1	"	—	—	—	—	—	—	—	—
	E成分以外	FR-2	"	—	—	—	—	—	—	—	—
	F成分	エポキシ樹脂	"	3.0	—	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	F成分	フェノキシ樹脂	"	—	3.0	—	—	—	—	—	—
	その他	ゴム	"	—	—	—	—	—	—	—	3.0
	ノッチ付き衝撃値		kgf・cm/cm	5.7	5.7	5.5	5.5	5.7	5.0	6.0	5.0
特 性	逆ノッチ衝撃値		kgf・cm/cm	30	31	30	27	30	27	33	27
	引張り強さ		kgf/cm ²	1580	1590	1750	1800	1450	1450	1630	1470
	曲げ弾性率		kgf/cm ²	88500	88700	151000	212000	99000	88500	89200	84500
	耐熱性 (UL94-V)	0.8mm		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0
		1.2mm		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	荷重たわみ温度		℃	101	100	98	94	95	102	99	99

【表 2】

【0079】

			単位	比 較 例						
				1	2	3	4	5	6	7
仕 込 み 組 成	A成分	PC	重量%	70.0	70.0	45.0	45.0	45.0	45.0	70.0
	B成分	AS	"	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	25.0	30.0
	B成分	PBT	"	—	—	—	—	—	5.0	—
	C成分	マスター1	"	—	—	25.0	25.0	25.0	25.0	—
	C成分	赤リン	"	—	—	—	—	—	—	—
	A成分～C成分の合計		重量部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	D成分	CF	重量部	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	D成分以外	CS	"	—	—	—	—	—	—	—
	E成分	難燃剤	"	18.0	12.0	12.0	—	—	12.0	—
	E成分以外	FR-1	"	—	—	—	12.0	12.0	—	12.0
	E成分以外	FR-2	"	—	—	—	—	—	—	18.0
	F成分	エポキシ樹脂	"	3.0	3.0	—	—	3.0	—	3.0
	F成分	フェノキシ樹脂	"	—	—	—	—	—	—	—
	その他	ゴム	"	—	—	—	—	—	—	—
実 組 成	A成分	PC	重量%	70.0	70.0	66.25	66.25	66.25	66.25	70.0
	B成分	AS	"	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	25.0	30.0
	B成分	PBT	"	—	—	—	—	—	5.0	—
	C成分	赤リン	"	—	—	3.75	3.75	3.75	3.75	—
	A成分～C成分の合計		重量部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	D成分	CF	重量部	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	6.25	6.25
	D成分以外	CS	"	—	—	—	—	—	—	—
	E成分	難燃剤	"	18.0	12.0	12.0	—	—	12.0	—
	E成分以外	FR-1	"	—	—	—	12.0	12.0	—	12.0
	E成分以外	FR-2	"	—	—	—	—	—	—	18.0
	F成分	エポキシ樹脂	"	3.0	3.0	—	—	3.0	—	—
	F成分	フェノキシ樹脂	"	—	—	—	—	—	—	—
	その他	ゴム	"	—	—	—	—	—	—	—
特 性	ノッチ付き衝撃値		kgf・cm/cm	4.1	5.5	3.8	4.5	5.5	4.4	3.8
	逆ノッチ衝撃値		kgf・cm/cm	20	27	19	23	30	23	20
	引張り強さ		kgf/cm ²	1200	1450	1200	1240	1430	1340	1450
	曲げ弾性率		kgf/cm ²	90000	88000	85000	84000	87500	88000	90000
	難燃性(UL94-V)	0.8mm	V-D	NotV	V-D	V-D	V-D	V-D	V-D	V-D
		1.2mm	V-D	NotV	V-D	V-D	V-D	V-D	V-D	V-D
	荷重たわみ温度		℃	101	101	102	89	89	98	88

【0080】

【表3】

		項目	ノッチ付き 衝撃値	ノッチ付き 衝撃値 向上効果	逆ノッチ付き 衝撃値	逆ノッチ付き 衝撃値 向上効果
		例No.	kgf・cm/cm	%	kgf・cm/cm	%
モノリン酸エステル使用 使用	F成分なし	比較例4	4.5	22.2	23	30.4
	F成分あり	比較例5	5.5		30	
縮合リン酸エステル +赤リン使用	F成分なし	比較例3	3.8	50.0	19	57.8
	F成分あり	実施例1	5.7		30	

【0081】これらの表から明らかなように、実施例1、2と比較例3の比較からエポキシ樹脂またはフェノキシ樹脂を添加することにより、耐衝撃強度等が大幅に向上することがわかる。かかる効果は比較例4、5の比較からモノリン酸エステル系難燃剤を使用した場合の向上割合に比べてはるかに高く、またこれらと同等の特性を達成できることから、赤リンおよび縮合リン酸エステル系難燃剤を使用することによる成形時の低ガス性、良好な難燃性および耐熱性を有しつつ、耐衝撃強度等に優

れた樹脂組成物が得られることがわかる。

【0082】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、耐衝撃性に優れ且つ難燃性、機械的強度に優れた樹脂組成物を提供するものであり、得られた難燃性樹脂組成物は薄肉筐体をはじめとする電気、電子機器、OA機器等の幅広い産業分野で好適であり、本発明で得られた樹脂組成物が奏する工業的效果は格別なものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 K 9/10

C 0 8 K 9/10

C 0 8 L 101/16

C 0 8 L 101/00

Fターム(参考) 4J002 BC03X BC04X BC06X BC08X
BC09X BG10X BN12X BN14X
BN16X CD033 CD053 CF00X
CF04X CF05X CF06X CF07X
CF08X CF16X CG00W CG01W
CH073 DA017 DA056 EW048
FA047 FB286 FD070 FD136
FD138 FD140 GC00 GN00
GQ00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.